

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана

А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Строение вещества

по специальности

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Специализация:

Фундаментальная и прикладная химия

Форма обучения

Очная

Квалификация

Химик / Химик-специалист. Преподаватель химии

Год приема

2024

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

В.В. Шелковников

Председатель УМК

В.В. Шелковников

Томск – 2024

1. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

БК-1. Способен применять общие и специализированные компьютерные программы при решении задач профессиональной деятельности;

ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии;

ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием;

ОПК-3. Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием, используя современное программное обеспечение и базы данных профессионального назначения;

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РОБК 1.1 Знает правила и принципы применения общих и специализированных компьютерных программ для решения задач профессиональной деятельности

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования

РООПК 3.1 Знает основы теоретической физики, математического анализа и квантовой химии; основные теоретические и полуэмпирические модели, применяемые при решении задач химической направленности

РООПК 3.2 Умеет решать расчетно-теоретические задачи химической направленности по разработанным методикам, использовать аппарат теоретической химии и физики для грамотной интерпретации полученных результатов

2. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

- домашние задания;
- контрольная работа.

Домашние задания (РОБК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 3.2)

Тексты задач для выполнения домашних заданий в полном объеме приведены в пособиях:

– Введение в курс "Физические методы исследования в химии": учебное пособие / О. К. Базыль – Томск: Изд-во ТГУ, 2016. – 130 с.

– Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул: учебно-методическое / Л. Г. Самсонова. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2016. – 60 с.

Критерии оценивания:

Оценка «зачтено» выставляется студенту, если выполнено более 60 % от домашней работы.

Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если выполнено менее 60 % от домашней работы.

Контрольная работа (РОБК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 3.2)

Контрольная работа состоит из 3 задач.

Раздел 1. Физические методы исследования строения вещества

Вариант 1

1. Дипольный момент хлорбензола равен $1,17 \text{ D}$, а его поляризуемость составляет $6,1 \times 10^{-23} \text{ см}^3$. Определите его относительную диэлектрическую проницаемость k_r (с точностью до сотых) при комнатной температуре, приняв плотность равной $1,1732 \text{ г/см}^3$.

2. Волновые числа первых трех линий вращательного спектра окиси углерода $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ равны $3,85$; $7,69$ и $11,53 \text{ см}^{-1}$. Определите с точностью до трех значащих цифр вращательную постоянную (в см^{-1}), момент инерции и межъядерное расстояние.

3. В ИК-спектре поглощения молекулы $^{2}\text{D}^{80}\text{Br}$ наблюдаются три колебательные полосы с центрами при $1839,82$; $3634,10$ и $5382,01 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых резко падает с увеличением волнового числа. Проведите отнесение полос, определите силовую постоянную (Н/м), постоянную ангармоничности и энергию диссоциации (эВ).

Вариант 2

1. Вычислить поляризуемость (в см^3) газообразной молекулы п-ксилола при 1200 K и давлении 2 атм , если относительная диэлектрическая проницаемость равна $1,003$.

2. Рассчитайте с точностью до трех значащих цифр положение (в см^{-1}) первых трех линий вращательного спектра поглощения молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, если известно межъядерное расстояние $r_e = 1,13 \text{ \AA}$. Нарисуйте схему вращательных уровней и спектр. В каком направлении будет смещена система уровней и спектр для изотопозамещенной молекулы $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$?

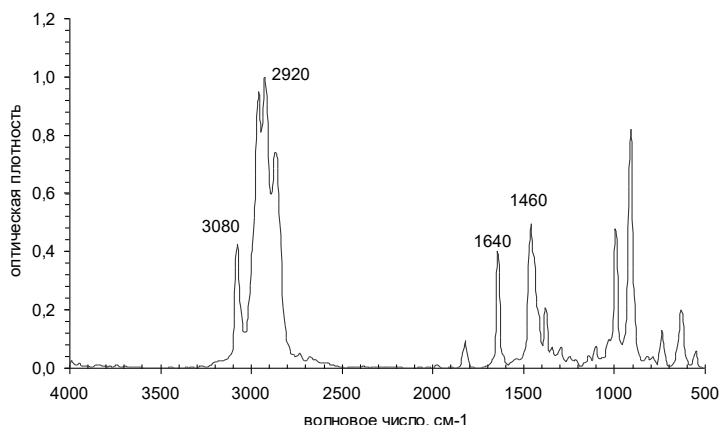
3. Для молекулы $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ известна силовая постоянная связи 1550 Н/м и энергия диссоциации $637,6 \text{ кДж/моль}$. Найдите постоянную ангармоничности, максимальное колебательное квантовое число. А также энергию перехода с 0 на 2 колебательный подуровень (см^{-1}).

Раздел 2. Строение вещества: ИК-, ПМР и масс-спектроскопия

Контрольная работа:

Вариант 1

1. Сопоставьте данные ИК-спектра со структурой 1-гексена

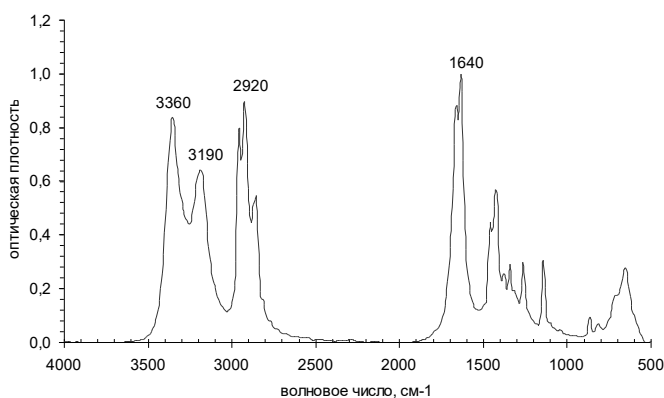


2. Какой из двух структур $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ - отвечает спектр ПМР, содержащий триплет, квадруплет и два синглета при $\delta 1,0$; $3,7$; $4,6$; и $7,3$ м.д соответственно.

3. В масс-спектр пропанола имеет следующий вид: $m/z - 27(14)$, $28(11)$, $29(17)$, $31(100)$, $39(6)$, $41(10)$, $42(13)$, $43(4)$, $45(5)$, $58(5)$, $60(1)$. Какому из изомерных спиртов он принадлежит? Объясните пути образования основных фрагментных ионов?

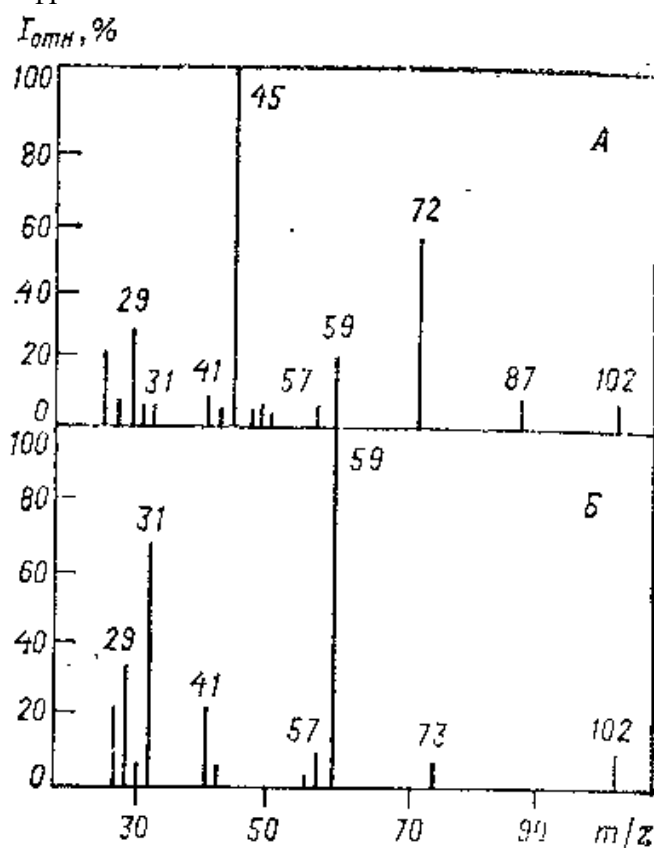
Вариант 2

1. Из анализа ИК-спектра предложите структуру соединения $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$



2. Производное уксусной кислоты $C_5H_{10}O_2$ в спектре ПМР имеет три сигнала (δ м. д.) : 1,05 (дублет); 1,95 (синглет); 4,85 (мультиплет); соотношение интенсивностей 6:3:1. О каком веществе идет речь?

3. На рисунке приведены масс-спектры изомерных эфиров – этилизобутилового и этил-втор-бутилового. Установите структуры веществ А и Б. Объясните происхождение основных фрагментов ионов:



Оценочные материалы в полном объеме содержатся в архиве кафедры.

Критерии оценивания:

«отлично», решены все задачи без замечаний

«хорошо», решены все задачи с небольшими замечаниями или присутствуют погрешности в расчетах (калькуляция)

«удовлетворительно», решено 2/3 от варианта контрольной работы, присутствуют нарушения в логике решения задач и расчетах

«неудовлетворительно», решено менее 2/3 от варианта контрольной работы, присутствуют значительные нарушения в логике решения задач и расчетах.

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Экзамен в шестом семестре проводится в устной форме по билетам, проверяющим РООПК 1.1, РООПК 2.2 и РООПК3.1. Экзаменационный билет состоит из двух частей. Обе части экзамена предполагают развернутые устные ответы на вопросы по разделу 1 «Физические методы исследования строения вещества», вторая часть – по разделу 2 «Строение вещества». Продолжительность экзамена 1,5 часа.

Студент имеет право проходить промежуточную аттестацию вне зависимости от результатов текущей (при условии демонстрации практических навыков соответствующих РОБК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 3.2).

Примерный перечень теоретических вопросов:

Раздел 1. Физические методы исследования строения вещества

Вопросы к экзамену:

Вопрос 1. Классификация физических методов. Прямая и обратная задачи. Требование корректности поставленных задач. Характеристическое время метода (вывод формулы для излучения).

Вопрос 2. Классификация методов исследования (спектроскопические, дифракционные, оптические, масс-спектрометрические, магнетохимические), краткая характеристика методов. Характеристическое время метода (вывод формулы для частиц).

Вопрос 3. Электромагнитное излучение, его виды (привести шкалу по длине волны или по частоте). Взаимодействие света с веществом.

Вопрос 4. Спектроскопические методы исследования (эмиссионная, абсорбционная). Молекулярная абсорбционная спектроскопия, типы переходов в молекулах. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Причины отклонения от закона.

Вопрос 5. Постулаты Бора. Приближение Борна-Оппенгеймера. Переходы в атомах и молекулах (электронные, колебательные, вращательные). Какими электромагнитными волнами вызваны данные переходы? Соотношение между энергиями электронного, колебательного и вращательного типов переходов.

Вопрос 6. Элементы квантовой механики (уравнение Шредингера, кривая потенциальной энергии Морзе для двухатомной молекулы, энергия диссоциации).

Вопрос 7. Спектр, основные единицы измерения и обозначения, принятые в спектроскопии (энергия, частота, длина волны, волновое число, пропускание, оптическая плотность, коэффициент поглощения)

Вопрос 8. Микроволновые спектры. Модель жесткого ротатора. Момент инерции, приведенная масса. Энергия вращательного движения жесткого ротатора. Выражение момента инерции для двухатомной молекулы.

Вопрос 9. Вращательные спектры. Выражение энергии вращения относительно 3-х осей координат. Четыре случая вращательных движений. Выражение для полной энергии вращения для случая сферического волчка. Вращательная постоянная. Правила отбора. Изотопический эффект.

Вопрос 10. Вращательные спектры. Модель нежесткого ротатора. Причины нежесткости молекул. Применение вращательной спектроскопии (какие геометрические параметры молекулы можно рассчитать из вращательного спектра?). Определение дипольных моментов методом Штарка (эффект Штарка).

Вопрос 11. Колебательные спектры. Теоретические основы метода ИК-спектроскопии. Колебательный спектр гармонического осциллятора. Силовая постоянная связи. Как связаны силовая постоянная k и частота колебаний (волновое число). Выражение для энергии гармонического осциллятора. Правила отбора для колебательных спектров гармонического осциллятора (главное и специфическое).

Вопрос 12. Колебательные спектры. Ангармонический осциллятор. Выражение для энергии ангармонического осциллятора. Постоянная ангармоничности. Правила отбора для колебательных спектров ангармонического осциллятора (главное и специфическое).

Вопрос 13. Колебания многоатомных молекул. Правило $3N-6(5)$. Нормальные координаты (нормальные колебания, симметричные, полносимметричные, антисимметричные колебания). Групповые или характеристические частоты. Применение ИК-спектроскопии.

Вопрос 14. Колебательно-вращательное взаимодействие 2-х атомной молекулы, колебательно-вращательные переходы (привести возможные 4 случая взаимодействия, получение Р и R ветвей в спектре).

Вопрос 15. КР-спектроскопия, упругое неупругое рассеяние. Понятие стоксовых и антистоксовых Рамановских линий. Частотный сдвиг (Рамановский сдвиг). Индуцированный дипольный момент, поляризуемость молекулы. Правила отбора для КР. Применение КР-спектроскопии.

Вопрос 16. Электронные спектры. Принцип Франка-Кондона, следствия, вытекающие из данного принципа. Классификация электронных переходов. σ -, π - и n -орбитали, возможные типы переходов (связь их со спектрами). Влияние сопряжения на длину волны. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Сдвиги полос поглощения.

Вопрос 17. Процессы дезактивации поглощенной энергии (схема Яблонского-Теренина-Льюиса). Излучательные и безызлучательные процессы. Квантовый выход. Применение электронной спектроскопии.

Вопрос 18. Люминесценция. Квантовый выход. Основные законы флуоресценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова, правило Каши)

Вопрос 19. Резонансные методы. Классификация резонансных методов. Общее представление о магнитном резонансе. Выражение для энергии в ЯМР. Принципы и условия получения ЯМР спектра.

Вопрос 20. Химический сдвиг сигналов ЯМР. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность сигнала. Интегральная интенсивность. Применение ЯМР.

Вопрос 21. Резонансные методы. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), суть метода. Частицы, наблюдаемые методом ЭПР, сигнал ЭПР. Применение спектроскопии ЭПР.

Вопрос 22. Масс-спектрометрия, суть метода. Процесс ионизации. Типы ионизации. Типы ионов.

Вопрос 23. Масс-спектрометрия. Типы масс-спектрометров (магнитный, квадрупольный, времяпролетный). Применение масс-спектрометрии.

Вопрос 24. Дифракционные методы исследования. Рентгеновское излучение (тормозное и характеристическое). Образование характеристического рентгеновского излучения (K, L, M –серии). Закон Мозли

Вопрос 25. Дифракционные рентгеновских лучей, метод вращения кристалла, метод порошка (метод Дебая-Шеррера). Закон Брега. Рентгеновский дифрактометр. Идентификация соединений. Применение рентгеновских дифракционных методов.

Раздел 2. Строение вещества

Вопрос 1. Типы химических частиц. Молекулы, ионы, свободные радикалы. Их признаки и свойства. Примеры относительно стабильных радикалов. Причины их сравнительной устойчивости. Методы исследования свободных радикалов. Факторы, усложняющие исследование строения радикальных частиц.

Вопрос 2. Конформации. Примеры различных конформаций. Методы изучения геометрии молекул в различных фазовых состояниях. Влияние кристаллического поля на конформации молекул. Молекула бифенила.

Вопрос 3. Геометрия молекул. Величины, определяющие геометрическую конфигурацию молекулы. Фрагменты, эквивалентные по химическому строению. Кристаллографические банки данных.

Вопрос 4. Приближенное описание молекулярной орбитали в методе МО ЛКАО. Минимальный базис. Расширение базиса. Достоинства и недостатки метода МО ЛКАО. Энергия корреляции электронов. Открытые и закрытые оболочки молекул.

Вопрос 5. Метод ВС и метод МО – два способа нахождения молекулярной волновой функции. Сравнение методов. Три основные группы современных квантовохимических методов.

Вопрос 6. Метод фотоэлектронной спектроскопии – метод изучения электронного строения атомов и молекул. Фотоэлектрический эффект. Потенциал ионизации. Рентгеновская ФЭС. Достоинства метода ФЭС. Источники УФ излучения для метода ФЭС.

Вопрос 7. Общий вид фотоэлектронного спектра. Происхождение структуры фотоионизационных полос. Адиабатический и вертикальный потенциалы ионизации.

Вопрос 8. Теорема Купманса. Границы ее применимости. Энергия реорганизации электронов. Энергия корреляции. Химические сдвиги. Источники ошибок в методе ФЭС. Области применения методов ФЭС и РФЭС.

Вопрос 9. Изомерия. Определение изомерии по Берцелиусу и Руври. Нежесткие молекулы. Временной фактор при определении структуры молекул. Характеристическое время (или временное разрешение) метода.

Вопрос 10. Таутомерия – особый случай изомерии функциональной группы. Типы прототропной таутомерии. Аниотропная таутомерия. Примеры таутомерных превращений. Транс- и цис-изомеры анетола.

Вопрос 11. Туннельный механизм превращений структурно нежестких молекул. Условие преобладающего вклада туннелирования. Влияние симметрии потенциального барьера на вероятность туннелирования.

Вопрос 12. Структурно нежесткие молекулы. Основные типы структурной нежесткости. Внутреннее вращение. Зависимость потенциальной энергии молекулы от инверсионной координаты. Политопные перегруппировки. Тригонально-пирамидальные молекулы AL_3 . Зависимость барьера инверсии от индивидуальной природы А и L.

Вопрос 13. Методы исследования структурно нежестких молекул. Характеристическое время метода. Время жизни изомеров. Уширение спектральных линий. Зависимость спектра ЯМР нежестких молекул от температуры.

2. Вопрос 14. Стереои́зомерия (поворотная изомерия). Потенциальная функция внутреннего вращения. Изучение внутреннего вращения различными методами. Инверсия 4-х и 6-ти членных циклов.

Вопрос 15. Цис – транс изомерия. Изомеры природных соединений. Число возможных геометрических изомеров для несимметричной цепи с n двойными связями. Цис – транс изомерия в электронно-возбужденных состояниях.

Вопрос 16. Изомерия координационных соединений. Лигандные изомеры. Аллогональные изомеры. Спиновые изомеры.

Вопрос 17. Электронная природа структурной нежесткости. Нежесткие координаты. Стереохимически и электронно нежесткие системы. Вид волновой функции для электронно нежестких систем.

Вопрос 18. Оптические изомеры или энантиомеры – частный случай стереоизомеров. Особенности строения хиральных молекул. Признаки хиральности. Однозначный критерий хиральности. Проблема хиральности. Хиральность и экологическая безопасность.

Вопрос 19. Нанохимия. Наночастицы. Методы получения наночастиц. Свойства наночастиц. Классификация частиц по размерам и числу атомов. Наночастицы и понятие фазы. Размерные эффекты в нанохимии. Методы исследования наночастиц. Наноструктуры. Наночастицы на основе углерода.

Вопрос 20. Аллотропные модификации. Масс-спектрометрическое исследование паров графита. Зависимость масс-спектров от условий кластеризации. Фуллерены – новые аллотропные модификации углерода.

Вопрос 21. Метод получения макроскопических количеств фуллеренов. Свойства фуллеренов. Химическая стабильность четных и нечетных структур. Правила стабилизации.

Вопрос 22. ИК-, КР-спектры фуллеренов и их электронные спектры поглощения. Окисление фуллеренов. Химическая связь в объемных карбофуллеренах. Главные факторы, определяющие особенности связи в каркасных и циклических структурах. Псевдоароматичность. Соединения включения.

Вопрос 23. Новый углеродный наноматериал графен. Строение, физические и химические свойства. Методы получения графена. Методы идентификации графена. Химия графена. Возможные области применения.

Вопрос 24. Нанотрубки. Свойства углеродных нанотрубок. Методы их получения. Применение углеродных нанотрубок.

Вопрос 25. Супрамолекулярная химия. Супрамолекулярные системы и их свойства. Структурные единицы супрамолекулы. Типы взаимодействий между компонентами супрамолекул. Основной признак супрамолекулы. Типы молекулярных устройств.

Вопрос 26. Активные компоненты супрамолекулы. Новые свойства супрамолекул. Процессы, обеспечивающие функционирование супрамолекулярных устройств.

Вопрос 27. Методы исследования супрамолекулярных структур. Роль мостиковых фрагментов в супрамолекулярных структурах. Способы управления молекулярными устройствами и машинами.

Вопрос 28. Дендримеры. Свойства, которыми обладают дендримерные структуры. Применение дендримерных структур.

Критерии оценивания:

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Оценка «отлично» выставляется студенту в случае полного безошибочного ответа с правильным применением понятий и определений, при демонстрации понимания на дополнительные вопросы.

Оценка «хорошо» выставляется студенту в случае правильного и достаточно полного ответа, не содержащего существенных ошибок, и при демонстрации понимания на дополнительные и наводящие вопросы.

Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту в случае недостаточно полного объема ответа, наличия ошибок и пробелов в знаниях при ответе на теоретические вопросы.

Оценке «неудовлетворительно» соответствуют неполные и поверхностные ответы, указывающие на отрывочные знания. При ответах на дополнительные и наводящие вопросы допускает существенные ошибки, демонстрирует отсутствие понимания материала.

4. Оценочные материалы для проверки остаточных знаний (сформированности компетенций)

1. В каких единицах измеряются волновые числа?

- а) см
- б) с^{-1}
- в) см^{-1}
- г) эВ

2. Методом ИК-спектроскопии изучают:

- а) колебание групповых и характеристических частот молекул
- б) геометрические параметры молекул (длина связи, валентный угол...)
- в) параметры кристаллической решетки
- г) магнитные свойства вещества

3. В каких областях спектра проявляются переходы между электронными состояниями молекулы?

- а) в ИК-области
- б) в УФ и видимой области
- в) в микроволновой и длинноволновой ИК-областях
- г) во всех областях спектра, кроме УФ-области

4. Какие виды излучения используются в дифракционных методах исследования?

- а) электронные пучки, рентгеновское излучение, потоки нейтронов
- б) все виды электромагнитного излучения
- в) ИК и УФ излучение
- г) микро- и радио-волновое излучение

5. Основное правило отбора для получения микроволнового спектра?

- а) отсутствие дипольного момента у молекулы
- б) наличие ядерного типа поляризуемости
- в) наличие дипольного момента у молекулы
- г) наличие валентных колебаний у молекулы

6. Спектр ПМР молекулы CHCl_2CH_3 состоит из

- а) синглета интенсивностью 5H;
- б) из двух синглетов интенсивностью 1:3;
- в) из синглета и триплета интенсивностью 1:3;
- г) из квадруплета и дублета интенсивностью 1:3.

7. Спектры ЯМР принято приводить в шкале

- а) частот (Гц);
- б) напряженности магнитного поля (Эрстед)
- в) магнитной индукции (Гаус)
- г) миллионных долей

8. Интенсивность сигнала ПМР определяется

- а) числом эквивалентных протонов
- б) числом протонов при соседних атомах углерода
- в) путем сравнения с интенсивностью сигнала стандарта.

9. В масс-спектре регистрируются

- а) отрицательные ионы;
- б) положительные ионы
- в) нейтральные радикалы
- г) незаряженные частицы

10. Какой из нижеприведенных фуллеренов - наночастиц на основе углерода - является наиболее химически стабильным?

- а) C70
- б) C60
- в) C51

г) С84

11. Какие виды излучения используются в методе фотоэлектронной спектроскопии?

- а) все виды электромагнитного излучения
- б) УФ и рентгеновское излучение
- в) ИК излучение
- г) микроволновое излучение

Полный перечень заданий для оценки остаточных знаний хранится в архиве кафедры.

Ключи: 1 в), 2 а), 3 б), 4а), 5в), 6г), 7г), 8а), 9б), 10 б), 11 б)

Информация о разработчиках

1. Фахрутдинова Елена Данияровна, канд. хим. наук, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.

2. Соколова Ирина Владимировна, д-р физ.-мат. наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, профессор.

3. Самсонова Любовь Гавриловна, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.